

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/000897

International filing date: 25 January 2005 (25.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-020975  
Filing date: 29 January 2004 (29.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 February 2005 (17.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

PCT/JP2005/000897

25.1.2005

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年   1 月 2 9 日  
Date of Application:

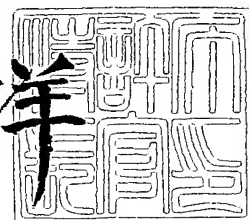
出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 0 2 0 9 7 5  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 4 - 0 2 0 9 7 5 ]

出   願   人            大 陽 日 酸 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):           大 見   忠 弘

2 0 0 4 年 1 2 月 2 7 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋



出証番号   出証特 2 0 0 4 - 3 1 1 8 2 9 5

【書類名】 特許願  
【整理番号】 J15629A1  
【提出日】 平成16年 1月29日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 B01D 53/32  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都港区西新橋 1 丁目 1 6 番 7 号 日本酸素株式会社内  
    【氏名】 長谷川 英晴  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都港区西新橋 1 丁目 1 6 番 7 号 日本酸素株式会社内  
    【氏名】 石原 良夫  
【発明者】  
    【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区米ヶ袋 2 - 1 - 1 7 - 3 0 1  
    【氏名】 大見 忠弘  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000231235  
    【氏名又は名称】 日本酸素株式会社  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000205041  
    【氏名又は名称】 大見 忠弘  
【代理人】  
    【識別番号】 100064908  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 志賀 正武  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100108578  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 高橋 詔男  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100089037  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 渡邊 隆  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100101465  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 青山 正和  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100094400  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 鈴木 三義  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100107836  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 西 和哉  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100108453  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 村山 靖彦

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008707

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9706458

【包括委任状番号】 9722316

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

半導体装置、平板ディスプレイ、太陽電池、または磁性体薄板の製造において用いられる製造設備から排出される排ガスに含まれる有害ガス成分を除去する方法であって、

前記設備内で励起状態にある排ガス中の少なくとも一部を励起状態にしたまま、反応除去剤と反応させることを特徴とする排ガスの処理方法。

**【請求項 2】**

前記設備内からの排ガスを減圧下でかつ励起状態にして反応除去剤と反応させることを特徴とする請求項 1 記載の排ガスの処理方法。

**【請求項 3】**

励起状態にある排ガスに酸素を加えて反応除去剤と反応させることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の排ガスの処理方法。

**【請求項 4】**

励起状態にある排ガスを粘性流として反応除去剤と反応させることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の排ガスの処理方法。

**【請求項 5】**

プラズマにより励起状態を維持することを特徴とする請求項 2 記載の排ガスの処理方法。

**【請求項 6】**

排ガスには、励起されやすいガス成分が含まれていることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の排ガスの処理方法。

**【請求項 7】**

反応除去剤が酸化カルシウムであることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の排ガスの処理方法。

**【請求項 8】**

有害ガス成分がフッ化物であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の排ガスの処理方法。

**【請求項 9】**

半導体装置、平板ディスプレイ、太陽電池、または磁性体薄板の製造において用いられる製造設備から排出される排ガスに含まれる有害ガス成分を除去する装置であって、

排ガスを減圧とする第 1 の排気ポンプと第 2 の排気ポンプを備え、この第 1 の排気ポンプと第 2 の排気ポンプとの間に、排ガスを励起状態に維持する励起部と、この励起部からの排ガスの有害ガス成分と反応して、有害ガス成分を除去する反応除去剤を有する反応除去部を設けたことを特徴とする排ガスの処理装置。

**【請求項 10】**

励起部に酸素を供給する酸素供給部を設けたことを特徴とする請求項 9 記載の排ガスの処理装置。

**【請求項 11】**

励起部がプラズマ装置であることを特徴とする請求項 9 記載の排ガスの処理装置。

**【請求項 12】**

反応除去剤が酸化カルシウムであることを特徴とする請求項 9 記載の排ガスの処理装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】排ガスの処理方法および処理装置

【技術分野】

【0001】

この発明は、半導体装置、平板ディスプレイ、太陽電池、または磁性体薄板の製造において用いられる製造設備から排出される排ガス中の有害ガス成分を除去する方法及び装置に関する。

【背景技術】

【0002】

前記製造設備から排出される排ガスには、 $Ar$ と共に、 $CF_4$ 、 $C_2F_6$ 、 $SiF_4$ などの反応生成物が含まれている。このような排ガスに含まれる反応生成物は、地球温暖化係数が高く、そのまま排出できず無害化処理を行なって排出する必要がある。また、無害化処理を行う前段で前記排ガスが大気圧になることにより、高分子の反応生成物も生成され、例えば、 $SiF_4$ は水分子との会合でゲル状高分子固体となる。さらに、 $CF_4$ の前駆体は大気圧下でのガス分子同士の衝突によってポリマーを生成する。これら固体の反応生成物は、排気配管の目詰まりの原因となっていた。

排ガスを構成する $Ar$ の代わりに $Kr$ や、 $Xe$ を使用する場合があるが、これらのガスは、希ガスであり、高価で、かつ多量に含まれていることから、これを回収し、再利用することが行われている。

この $Kr$ 、 $Xe$ の回収を実施するには、排ガス中に含まれる有害ガス成分、例えば $CF_4$ 、 $SiF_4$ などのフッ化物ガスを予め除去しておく必要がある。

【0003】

このような $Kr$ 、 $Xe$ などの希ガス中に含まれる $CF_4$ などのフッ化物ガスを除去する先行技術として、特開平10-277354号公報に開示の発明がある。

この先行発明は、空気液化精留分離装置から抜き出される $Kr$ 、 $Xe$ などの希ガス中に含まれる微量の $CF_4$ などの不純物ガスを除去するものであって、処理対象ガスを誘電体からなるチューブ内に流し、このチューブ内に大気圧でのプラズマを発生させて、処理対象ガスを活性化して、ラジカルなどの活性種とした後、この活性状態の処理対象ガスをソーダ石灰などのアルカリ化合物からなる反応除去剤に接触させて、 $CF_4$ などの不純物ガスを反応除去するものである。

【0004】

しかしながら、この先行発明にあつては、安定状態にある処理対象ガスを大気圧下、プラズマにより活性化させているために、フッ化物ガスなどの不純物ガスを励起状態とするためには高いエネルギーが必要であり、高出力のプラズマ装置が必要である。また、大気圧でプラズマを発生させるためにはやはり高出力のプラズマ装置が必要であるなどの問題がある。

また、この先行発明の処理方法を上述の半導体製造装置から排出される排ガスに適用した場合には、半導体製造装置から排出される排ガスが既に励起状態にあるが、これが大気圧になることから、分子間の衝突が多くなって安定な状態になり、この安定な状態のガスを再度プラズマで励起してやる必要がある。このため、励起のためのエネルギーがより多く必要となる。さらに、より安定な固体反応生成物を分解するためには、更なるプラズマエネルギーが必要となる。

【特許文献1】特開平10-277354号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

よって、本発明における課題は、半導体装置、平板ディスプレイ、太陽電池、または磁性体薄板の製造において用いられる製造設備から排出される排ガス中のフッ化物などの有害ガス成分を除去する際、固体反応生成物を堆積させることなく、有害ガス成分を少ないエネルギー量で除去することにある。

**【課題を解決するための手段】****【0006】**

かかる課題を解決するため、

請求項1にかかる発明は、半導体装置、平板ディスプレイ、太陽電池、または磁性体薄板の製造において用いられる製造設備から排出される排ガスに含まれる有害ガス成分を除去する方法であって、

前記設備内で励起状態にある排ガス中の少なくとも一部を励起状態にしたまま、反応除去剤と反応させることを特徴とする排ガスの処理方法である。

請求項2にかかる発明は、前記設備内からの排ガスを減圧下でかつ励起状態にして反応除去剤と反応させることを特徴とする請求項1記載の排ガスの処理方法である。

請求項3にかかる発明は、励起状態にある排ガスに酸素を加えて反応除去剤と反応させることを特徴とする請求項1または2記載の排ガスの処理方法である。

**【0007】**

請求項4にかかる発明は、励起状態にある排ガスを粘性流として反応除去剤と反応させることを特徴とする請求項1または2記載の排ガスの処理方法である。

請求項5にかかる発明は、プラズマにより励起状態を維持することを特徴とする請求項2記載の排ガスの処理方法である。

請求項6にかかる発明は、排ガスには、励起されやすいガス成分が含まれていることを特徴とする請求項1または2記載の排ガスの処理方法である。

**【0008】**

請求項7にかかる発明は、反応除去剤が酸化カルシウムであることを特徴とする請求項1または2記載の排ガスの処理方法である。

請求項8にかかる発明は、有害ガス成分がフッ化物であることを特徴とする請求項1または2記載の排ガスの処理方法である。

**【0009】**

請求項9にかかる発明は、半導体装置、平板ディスプレイ、太陽電池、または磁性体薄板の製造において用いられる製造設備から排出される排ガスに含まれる有害ガス成分を除去する装置であって、

排ガスを減圧とする第1の排気ポンプと第2の排気ポンプを備え、この第1の排気ポンプと第2の排気ポンプとの間に、排ガスを励起状態に維持する励起部と、この励起部からの排ガスの有害ガス成分と反応して、有害ガス成分を除去する反応除去剤を有する反応除去部を設けたことを特徴とする排ガスの処理装置である。

**【0010】**

請求項10にかかる発明は、励起部に酸素を供給する酸素供給部を設けたことを特徴とする請求項9の排ガスの処理装置である。

請求項11にかかる発明は、励起部がプラズマ装置であることを特徴とする請求項9記載の排ガスの処理装置である。

請求項12にかかる発明は、反応除去剤が酸化カルシウムであることを特徴とする請求項9記載の排ガスの処理装置である。

**【発明の効果】****【0011】**

前記製造設備からの排ガスは、減圧下で、この装置内に導入されることになるため、配管の目詰まりの原因となる固体状反応生成物を生成することがない。また、この装置内に排ガスが導入される際に既に導入排ガスの少なくとも一部が励起状態になっており、この励起状態を維持したまま反応除去器に導くことで、反応が効率よく進むとともに、励起状態を維持するためのエネルギーが少なくて済む。

また、励起状態の排ガスに酸素を加えた場合には、この酸素により有害ガス成分が分解され、この分解生成物が反応除去剤と反応するため、多くの種類の有害ガス成分を反応除去することができる。

**【0012】**

さらに、減圧下で排ガスを流す際に、排ガスを粘性流状態で流がすようにしたため、圧力損失が少なくでき、励起状態にあるガス成分を比較的細い配管でプラズマ装置に輸送することが可能である。したがって、前記製造設備の第1の排気ポンプと当該プラズマ装置までの管路スペースを小さくできる。また、プラズマ装置で励起状態を維持する場合でも前記製造設備で生成した励起状態のガス成分によってプラズマが容易に発生し、プラズマ発生に要するエネルギーを節約できる。

また、排ガス中にXeなどの活性化エネルギーが小さく、励起されやすいガス成分が含まれている場合には、これによっても容易にプラズマが発生する。

また、反応除去剤として、酸化カルシウムを用いると、これ自体安価であり、反応除去後は、安定で無害なCaF<sub>2</sub>などに变化し、これをフッ化水素の原料として再利用できる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0013】

図1は、本発明の排ガスの処理装置の一例を示すものである。

図中符号1は、例えば反応性プラズマエッチング装置などの半導体装置の製造設備を示す。

この半導体装置の製造設備1からは、排ガスが管2を経てブースターポンプ（第1のポンプ）3により吸引され、圧力200～5トール、好ましくは50～10トールの減圧状態として、処理部4に導入されるようになっている。なお、ここでは第1のポンプにブースターポンプを例示しているが、これに限られることはない。

##### 【0014】

処理部4は、プラズマ処理部41と反応除去部42とから構成されている。

プラズマ処理部41は、アルミナなどからなる円筒状の処理管43と、この処理管43の外周に巻回された高周波コイル44と、この高周波コイル44に1MHz～100MHzの高周波電流を供給する交流電源45と、処理管43の先端部にその一端が接続され、他端がブースターポンプ3の排気側に接続された導入管46とから構成されている。

そして、高周波コイル44に交流電源45から高周波電流を供給することで、処理管43内部の気体がプラズマ状態となるようになっている。プラズマの種類としては、例えば誘導結合型プラズマなどが挙げられるが、これに限定されることはない。

また、上記導入管46には、酸素供給管47が弁を介して接続されており、この酸素供給管47は、図示しない酸素供給源に接続されて処理管43内に酸素を供給できるようになっている。

また、ブースターポンプ3の排気側から導入管46を経て円筒状の処理管43に至る管路の内表面に、不動態化処理を施して励起状態にあるガス分子に対する耐食性を持たせることが望ましく、フッ化不動態化処理、もしくはアルミニウム酸化不動態化処理を施すことが好ましい。さらに、この管路内表面でのガス分子の滞在時間を短くするため、管路を加熱すれば、ガス分子を励起状態を維持したままプラズマ処理部41に効率的に導くことができる。この加熱温度は150℃以下が望ましい。

##### 【0015】

反応除去器42は、ステンレス鋼、石英などからなる円筒状の反応器48を有し、その内部には粒状の酸化カルシウムからなる反応除去剤49が充填されている。

この反応除去剤49としての酸化カルシウムは、顆粒状、粒状の形態のもので、粒径が0.5～10mmの範囲のものが好ましい。また、この酸化カルシウムは、粒状もしくは打錠により形成した炭酸カルシウムを酸化雰囲気下で焼成し、二酸化炭素を飛ばして、その内部に微細な空孔が形成されたもの、または、粒状、顆粒状、打錠により形成した水酸化カルシウムを脱水してその内部に微細な空孔が形成されたものを使用することが好ましい。この時、酸化カルシウムの比表面積は1～数10m<sup>2</sup>/gが望ましい。この粒状の酸化カルシウムは、空気中の水分により、その表面の一部が水酸化カルシウムに変化しており、この水酸化カルシウムが実際の反応に与ることになる。酸化カルシウムの表面に水酸化カルシウムを生成する方法として、一定時間、大気中に放置する方法や、水分濃度を制



御した雰囲気中に放置する方法があるが、その表面に水酸化カルシウムが形成されれば良く、その方法にこだわるものではない。

また、この酸化カルシウムは、反応器 48 内で、空隙率 30～70% で充填されており、排ガスの流通が阻害されないようになっている。さらに、反応器 48 の底部には酸化カルシウムの漏出を防止するフィルターが設けられている。

#### 【0016】

また、反応器 48 は、プラズマ処理部 41 の処理管 43 に対してフランジなどにより着脱自在に取り付けられており、内部の反応除去剤 49 を必要に応じて交換できるようになっている。

さらに、反応器 48 の底部には、排出管 50 の一端が接続され、他端はバックポンプ 51 の吸気側に接続されており、このバックポンプ 51 により処理部 4 内が減圧状態となっている。

バックポンプ 51 の排気側には、管 6 が接続され、有害ガス成分が除去された排ガスはダクトなどを介して大気に放出されるようになっている。

また、排ガス中に希ガスが含有されている場合は、排ガスが図示しない希ガス回収精製装置に送られるようになっている。この希ガス回収精製装置には、例えば、圧力変動吸着法（PSA 法）などを利用した精製装置が用いられる。

#### 【0017】

次に、この処理装置を用いて、前記製造設備から排出される排ガス中に含まれる有害ガス成分を除去する方法について説明する。

半導体装置の製造設備 1 には、例えば Ar、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> などのガスがプロセスガスとして導入され、半導体装置の製造設備 1 からは、例えば Ar、CF イオン、CF<sub>2</sub> イオン、CF<sub>3</sub> イオン、COF<sub>2</sub>、CF<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、SiF<sub>4</sub> などを含むガスが排ガスとして、管 2 を経て、ブースターポンプ 3 に送られる。この排ガス中の CF イオン、CF<sub>2</sub> イオン、CF<sub>3</sub> イオン、COF<sub>2</sub>、CF<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、SiF<sub>4</sub> などのフッ化物イオン、ラジカルおよびガスが除去すべき有害成分である。しかし、半導体装置の製造設備 1 によっては、これ以外の有害ガス成分、例えば、GeH<sub>4</sub>、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、AsH<sub>3</sub> などが含まれることがあり、このような場合には、これらガスも除去すべき有害ガス成分となる。

このような排ガス中に含まれる有害成分の総量は、半導体装置の製造設備 1 の種類にもよるが、体積比で 0.1～10% 程度である。

#### 【0018】

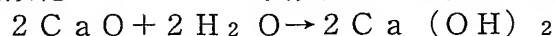
また、この排ガス中の各ガス成分は、半導体装置の製造設備 1 内においては、プラズマ、加熱などが施されて、励起状態になっており、ラジカルなどの活性種として存在している。

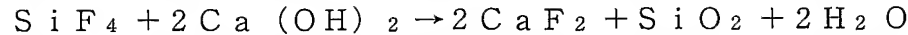
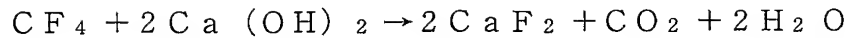
ブースターポンプ 3 からの排ガスは、導入管 46 を経て減圧状態で、プラズマ処理部 41 の処理管 43 に導入される。処理管 43 内では、交流電源 45 から高周波電流が高周波コイル 44 に供給されてプラズマが発生しており、このプラズマにより処理管 43 内に導入された排ガス中の各ガス成分は、励起状態が引き続き維持される。

また、処理管 43 内を流れる排ガスは、処理部 4 全体が圧力 200～1 トールの減圧状態とされているので、プラズマが発生しやすい状態となっており、少ない印加電力でプラズマを発生させることができる。

#### 【0019】

この励起状態が維持された状態の排ガスは、バックポンプ 51 の排気により、反応除去器 42 に送られ、ここで酸化カルシウムからなる反応除去剤 49 と反応して、排ガス中の有害成分が除去される。この時の化学反応は、例えば以下になるが、上述のように実際の反応に与るのは、粒状酸化カルシウムの表面の水酸化カルシウムであるから、反応は水酸化カルシウムとの反応となる。なお、粒状酸化カルシウムの表面に形成される水酸化カルシウムに必要な水分は、式のごとく、フッ化カルシウムの形成の際に再放出され、再度酸化カルシウムの水酸化反応に使用されることになる。





すなわち、有害ガス成分の主な成分であるフッ化物は、フッ化カルシウム（蛍石）として固定されることになる。

有害ガス成分が除去された排ガスは、バックポンプ51を経て、管6からダクトなどを介して大気に放出されるようになっている。また、排ガス中に希ガスが含有されている場合は、バックポンプ51を経て、管6から希ガス回収精製装置に送られ、ここでKr、Xeなどの希ガスが回収され、再利用されることになる。

#### 【0020】

反応除去器42内の反応除去剤49は、除去反応の進行につれて除去反応能力が低下してゆく。このため、反応除去剤49の除去反応能力がほとんど失われた場合には、新しい反応除去剤49が充填された反応除去器42と取り替えることになる。また、処理部4を2基以上並列に設置し、1つの処理部4の反応除去剤49の除去反応能力が低下した場合には、別の処理部4に切り替えるようにすれば、連続運転が可能である。

#### 【0021】

また、別の処理方法がある。この方法は、処理部4のプラズマ処理部41に、酸素供給管47から導入管46を介して酸素をその処理管43内に送り込み、処理管43内で、プラズマ雰囲気下、有害ガス成分をプラズマ状態に保ったまま、酸素で酸化分解するものである。

この処理方法では、排ガス中に、有害ガス成分として励起状態で酸化カルシウムと反応しづらいガス成分が含まれている場合に、このガス成分を酸素で酸化分解し、酸化カルシウムと反応しやすい化学種に変換させることで、この種の有害ガス成分を反応除去できる。

ここで導入される酸素の量は、排ガス中に含まれる有害ガス成分の総量に対して過剰となるように決められるが、あまり多量に導入すると排ガスの励起状態が消滅する危険性があり、これらを勘案して決められる。

#### 【0022】

このような有害ガス成分としては、例えば $\text{PH}_3$ 、 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{B}_2\text{H}_6$ 、 $\text{GeH}_4$ 、 $\text{SF}_6$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ などがある。

また、これら以外の $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_8$ 、 $\text{SiF}_4$ などが含まれる排ガスであっても、酸素を導入して、減圧下でのプラズマ中で酸化分解したのち、酸化カルシウムと接触させてもよい。

#### 【0023】

このような処理方法にあっては、半導体装置の製造設備1から励起状態の排ガスをプラズマ処理部41においてプラズマにより励起状態を維持したまま、反応除去部42で酸化カルシウムからなる反応除去剤49と反応させるようにしているため、有害ガス成分と酸化カルシウムとの反応が効率よく進行し、除去が良好に行えたとともに、安定状態となった固体状物質、もしくはガスを再度励起状態とする必要がないため、プラズマ発生に要するエネルギーが少なくて済む。例えば、1L/分の排ガスを処理する場合、本発明によるプラズマ発生に要するエネルギーは約1.5kWであるが、特開平10-277354号で開示の発明を用いて、1L/分の排ガスを一旦大気圧で排気した後再び減圧下でプラズマを発生して分解する時に要するエネルギーは5.5kWであった。すなわち、本発明を用いることによって、プラズマ発生に要するエネルギーを従来法の約30%とすることができる。

また、処理管43内で減圧下で、かつ励起状態にあるガスにプラズマを発生させているので、プラズマが容易に発生し、これによってもプラズマ発生に要するエネルギーを少なくでき、処理管43を冷却するための冷却手段も不要となる。

#### 【0024】

さらに、減圧下で排ガスを流す際に、排ガスを粘性流状態で流すようにしたため、圧力損失を小さくすることができる。また、酸化カルシウムによる圧力損失も小さくできる。

例えば、排ガス圧力を30トル、処理管43での空塔速度を2cm/秒とした時の圧力損失は1トル程度であった。さらに、減圧下で励起状態を維持しながら、排ガスを流すようにしているため、固体状反応生成物の生成が抑制できる。したがって、励起状態にあるガス成分を比較的細い配管でプラズマ装置に輸送することが可能であり、前記製造設備の第1の排気ポンプと当該プラズマ装置までの管路スペースを小さくできると共に処理管43の内径を小さくでき、プラズマ処理部41を小型化することができる。

また、排ガス中にXeなどの活性化エネルギーが低く、励起されやすいガスが含まれている場合には、これによっても少ないエネルギーでプラズマを発生することができる。

また、反応後の反応除去剤49は、CaF<sub>2</sub>などの化学的に安定で無害な化合物となるので、これを再度無害化する必要はなく、これを新たな化学品原料として再利用することもできる。

#### 【0025】

さらに、酸素をプラズマ処理部41に導入して、有害ガス成分をプラズマの存在下、励起状態で酸化分解する処理方法では、酸化カルシウムと直接反応しづらい有害ガス成分であっても、これが酸化分解され、かつ励起状態で酸化カルシウムと反応することになるため、除去反応が十分に進行し、このような種類の有害ガス成分を含む排ガスをも処理できる。

#### 【0026】

なお、本発明では、処理部4のプラズマ処理部41に変えて、処理管43の外側に加熱ヒータを配置し、この加熱ヒータで処理管43内部の排ガスを高温に加熱し、加熱によって排ガスの励起状態を維持するようにしてもよいし、例えば、真空紫外光の照射によって排ガスの励起状態を維持するようにしても良い。

また、反応除去剤49としては、酸化カルシウム以外に、ソーダ石灰などのアルカリ性物質を用いることもできる。

#### 【0027】

以下、具体例を示す。

##### (例1)

図1に示した処理装置を用いて半導体装置の製造設備1からの排ガスを処理した。プラズマ処理部41の処理管43として、内径40mmのアルミナ製の円筒管を用い、これに高周波コイル44を巻回し、これに交流電源45から周波数4MHz、最大出力1.2kWの高周波電流を印加し、処理管43内に誘導結合型プラズマを発生させるようにした。

また、反応除去部42の反応器48として、内径40mm、長さ150mmの石英製の有底円筒体を用い、これの内部に粒径約1mmの粒状酸化カルシウムを300g、空隙率50%となるように充填した。

#### 【0028】

ブースターポンプ3およびバックポンプ51を動作させ、半導体装置の製造設備1から励起状態の排ガスを導入管46を介して処理管43に導入した。この時の排ガスは、Ar:90%、COF<sub>2</sub>:2%、SiF<sub>4</sub>:3%、HF:0.5%、C<sub>4</sub>F<sub>4</sub>:0.1%、CF<sub>4</sub>:2%、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>:2.4%の組成であった。処理部41内の圧力を30トルとし、排ガスの流量を100SCCMとし、処理管43内にプラズマを発生させた。

図2の実験1はその結果を示す。ここで、酸素30SCCMを酸素供給管より連続供給している。実験1のデータに示す通り、排出管50から排出された排ガス中のCOF<sub>2</sub>、SiF<sub>4</sub>、HF、C<sub>4</sub>F<sub>4</sub>、CF<sub>4</sub>およびC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>の量をFT-IRにて定量したところ、いずれのガス成分もFT-IRの検出下限(2ppm)であり、反応生成物としてCO<sub>2</sub>が9%程度検出された。

同様に、実験2では、酸素供給量を10SCCMとして、その他の条件は前記実験1と同じにしてFT-IRにて定量した。実験2のデータに示す通り、排出管50から排出された排ガス中のCOF<sub>2</sub>、SiF<sub>4</sub>、HF、C<sub>4</sub>F<sub>4</sub>、CF<sub>4</sub>およびC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>の量をFT-IRにて定量したところ、いずれのガス成分もFT-IRの検出下限(2ppm)であり、反応生成物としてCO<sub>2</sub>が9%程度検出された。

比較として、酸素供給量を 0 SCCM として、その他の条件は前記実験 1 と同じにして行った例を比較 1 に示す。反応生成物である  $\text{CO}_2$  の他に、 $\text{COF}_2$ 、 $\text{SiF}_4$  が検出された。

また、比較 2 として、酸化カルシウムの代わりに炭酸カルシウムを使用し、その他の条件は実験 1 と同じにして FT-IR にて定量した。比較 2 のデータに示す通り、排出管 50 から排出された排ガス中の  $\text{COF}_2$ 、 $\text{SiF}_4$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_4$ 、 $\text{CF}_4$  および  $\text{C}_2\text{F}_6$  の量を FT-IR にて定量したところ、3 ppm 程度の  $\text{COF}_2$  と 1 % 程度の  $\text{SiF}_4$  が検出され、反応生成物として  $\text{CO}_2$  が 9 % 程度検出された。

#### 【0029】

##### (例 2)

例 1 と同様の処理装置を用い、排ガスとして  $\text{Ar}$  : 20 %、 $\text{Xe}$  : 78 %、 $\text{GeH}_4$  : 0.1 %、 $\text{B}_2\text{H}_6$  : 0.1 %、 $\text{SiH}_4$  1.8 % の組成のガスを、圧力 50 トール、流量 200 SCCM で、処理管 43 内に励起状態で導入した。これと同時に、酸素供給管 47 から常圧の酸素を、流量 10 SCCM で処理管 43 に導入し、処理管 43 内でプラズマを発生させて、排ガス中の有害ガス成分を酸化分解するようにした。こののち、例 1 と同様の反応除去部 42 で酸化カルシウムと接触させて除去を行った。

排出管 50 から排出された排ガス中の  $\text{GeH}_4$ 、 $\text{B}_2\text{H}_6$  および  $\text{SiH}_4$  の量を定量したところ、 $\text{GeH}_4$  : 3 ppm (検出下限) 以下、 $\text{B}_2\text{H}_6$  : 2 ppm (検出下限) 以下および  $\text{SiH}_4$  : 3 ppm (検出下限) 以下であった。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0030】

本発明は、半導体製造装置から排出される各種排ガス中の有害ガス成分を除去する用途に使用できる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0031】

【図 1】本発明の処理装置の一例を示す概略構成図である。

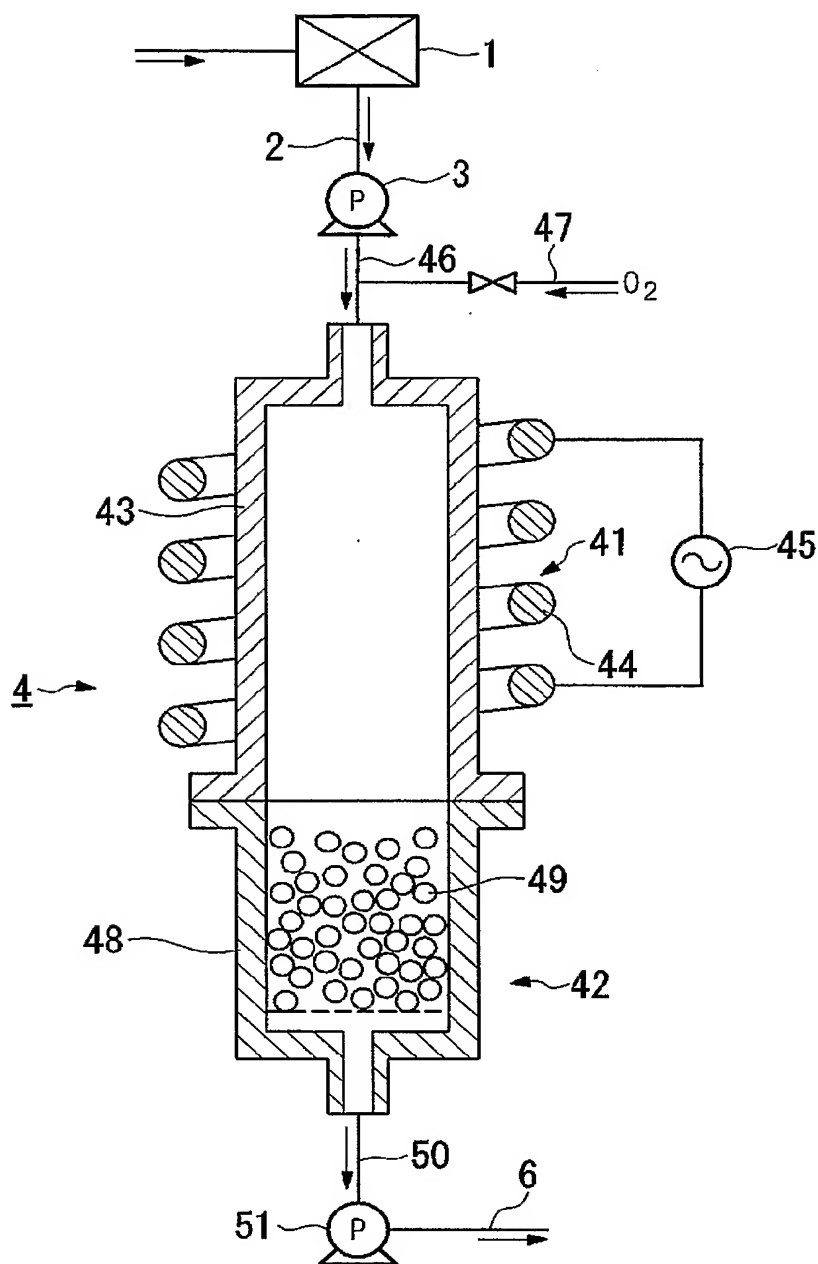
【図 2】具体例での実験結果を示す図表である。

#### 【符号の説明】

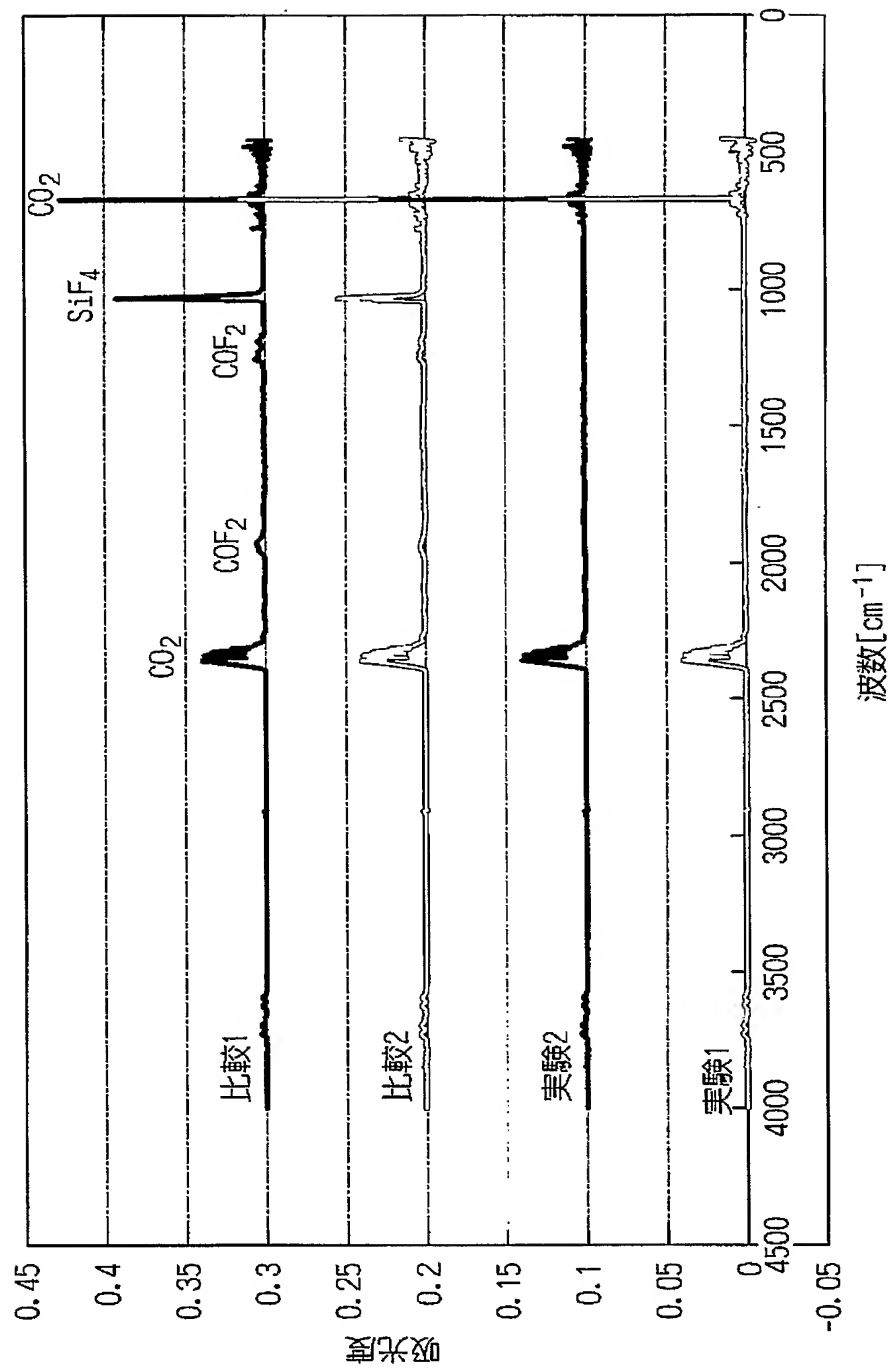
#### 【0032】

1・・・半導体製造設備、3・・・ブースターポンプ、4・・・処理部、42・・・反応除去部、43・・・処理管、44・・・高周波コイル、45・・・交流電源、47・・・酸素供給管、48・・・反応器、49・・・反応除去剤、51・・・バックポンプ

【書類名】 図面  
【図 1】



【図 2】



**【書類名】 要約書****【要約】**

**【課題】** 半導体装置の製造設備から排出される排ガス中のフッ化物などの有害ガス成分を除去する際、有害ガス成分を少ないエネルギー量で活性状態として除去することにある。

**【解決手段】** 半導体装置の製造設備 1 内で励起状態にある排ガスを処理部 4 のプラズマ処理部 4 1 に減圧下で導入し、プラズマ処理部 4 1 で発生しているプラズマによって励起状態を維持したまま、反応除去部 4 2 の反応器 4 8 に導入し、反応器 4 8 に充填されている粒状酸化カルシウムからなる反応除去剤 4 9 と反応させて排ガス中の有害ガス成分を除去する。プラズマ処理部 4 1 に酸素を供給してプラズマの存在下、有害ガス成分を酸化分解したうえ、反応除去剤 4 9 と反応させてもよい。

**【選択図】** 図 1

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-020975
受付番号	50400146641
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成16年 1月30日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】	000231235
【住所又は居所】	東京都港区西新橋1丁目16番7号
【氏名又は名称】	日本酸素株式会社

## 【特許出願人】

【識別番号】	000205041
【住所又は居所】	宮城県仙台市青葉区米ヶ袋2-1-17-301
【氏名又は名称】	大見 忠弘

## 【代理人】

申請人

【識別番号】	100064908
【住所又は居所】	東京都中央区八重洲2丁目3番1号 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	志賀 正武

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100108578
【住所又は居所】	東京都中央区八重洲2丁目3番1号 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	高橋 詔男

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100089037
【住所又は居所】	東京都中央区八重洲2丁目3番1号 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	渡邊 隆

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100101465
【住所又は居所】	東京都中央区八重洲2丁目3番1号 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	青山 正和

## 【選任した代理人】



【識別番号】 100094400  
【住所又は居所】 東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 志賀国際特  
許事務所  
【氏名又は名称】 鈴木 三義  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100107836  
【住所又は居所】 東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 志賀国際特  
許事務所  
【氏名又は名称】 西 和哉  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100108453  
【住所又は居所】 東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 志賀国際特  
許事務所  
【氏名又は名称】 村山 靖彦

特願 2 0 0 4 - 0 2 0 9 7 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 2 3 1 2 3 5 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 6 日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都港区西新橋 1 丁目 1 6 番 7 号  
氏 名 日本酸素株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 4 年 1 0 月 1 日  
[変更理由] 名称変更  
住所変更  
住 所 東京都品川区小山一丁目 3 番 2 6 号  
氏 名 太陽日酸株式会社

特願 2 0 0 4 - 0 2 0 9 7 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 0 5 0 4 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

宮城県仙台市青葉区米ヶ袋 2 - 1 - 1 7 - 3 0 1

氏 名

大見 忠弘